

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 827 856

②1 N° d'enregistrement national : **01 09902**

⑤1 Int Cl⁷ : C 03 C 25/10, C 03 C 25/42

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 25.07.01.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 31.01.03 Bulletin 03/05.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SAINT GOBAIN QUARTZ Société
anonyme — FR et SAINT-GOBAIN VETROTEX
FRANCE S.A. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : MAQUIN BERTRAND, JACQUIOD
CATHERINE, LEFEVRE DIDIER, MARCHAL
ARNAUD, PATARIN JOEL, VALTCHEV VALENTIN,
FAUST ANNE CATHERINE et LARLUS OLIVIER.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

⑤4 FIBRE MINÉRALE MUNIE D'UN REVÊTEMENT MICROPOREUX OU MESOPOREUX.

⑤7 La présente invention a trait à une fibre minérale munie d'un revêtement microporeux ou mésoporeux essentiellement minéral ainsi qu'à un produit comprenant de telles fibres et éventuellement un constituant organique tel qu'un liant, et présentant une surface spécifique d'au moins 10 m²/g, de préférence au moins 30 m²/g.

L'invention concerne d'autre part un procédé de formation d'une fibre ainsi revêtue, par mise en contact de la fibre nue avec une composition de groupes assembleurs organiques et d'au moins un précurseur du matériau constituant le revêtement microporeux ou mésoporeux, polymérisation ou précipitation et croissance du précurseur autour des groupes assembleurs organiques, puis élimination des groupes assembleurs organiques.

Sont également comprises dans l'invention les applications de la fibre revêtue en catalyse, photocatalyse, dans la filtration et le traitement de gaz et de liquides, ainsi que son utilisation à températures aussi élevées que 900°C ou plus, mettant à profit sa remarquable tenue dans de telles conditions.

FR 2 827 856 - A1



FIBRE MINERALE MUNIE D'UN REVETEMENT MICROPOREUX OU MESOPOREUX

5

10 La présente invention concerne la création, sur des fibres minérales, de revêtements minéraux présentant des pores de dimensions sélectionnées dans le domaine de 0,2 à 50 nm ; dans la suite de la description le terme « microporeux » se réfère à des dimensions de pores de 0,2 à 2 nm et le terme « mésoporeux » à des dimensions de pores de 2 à 50 nm. Ces fibres à surface spécifique ainsi
15 augmentée sont susceptibles de constituer d'excellents supports de catalyseurs ou éléments adsorbants, notamment dans le domaine du traitement ou de la filtration des effluents liquides ou gazeux.

Leur activité catalytique ou photocatalytique peut provenir de différentes formes modifiées de la silice mésoporeuse : insertion d'éléments de transition
20 dans leur réseau de silice pour l'oxydation des oléfines, insertion d'aluminium en vue d'une catalyse acide pour le crackage d'hydrocarbures par exemple, inclusion de clusters métalliques de Ni, Mo, Pd, Ag, Cu ou Fe, ou de leurs oxydes, TiO_2 pour la photocatalyse.

Dans le domaine de la filtration des métaux lourds, la fonctionnalisation des
25 sites de surface par des groupements thiol permet d'obtenir d'excellents rendements. Ces fibres peuvent également être utilisées pour décontaminer des effluents de composés comme les arsenates.

Peuvent également être cités comme exemples d'application des réactions de catalyse destinées à diminuer le taux d'imbrûlés (CO) mais aussi le taux des
30 NO_x et SO_x dans la combustion du propane, le piégeage de poussières plus ou moins fines présentes dans un gaz, des réactions de catalyse se produisant à températures aussi élevées que 600 à 900°C notamment dans le domaine du traitement des gaz chauds industriels, la désodorisation dans des dispositifs de ventilation, chauffage, des salles blanches, des habitacles de véhicules de

transport.

On connaît déjà, d'autre part, des matériaux en poudre ou granulés commercialisés par la société Mobil sous la dénomination M41S, présentant des pores de dimensions supérieures à 1,5 nm (dimension maximale dans les zéolithes). Ces matériaux sont très recherchés dans le domaine de la catalyse. Leur très haute surface spécifique, la monodispersité des tailles de pore et la faible tortuosité de leur réseau poreux garantissent en effet respectivement une haute activité, une haute sélectivité et une diffusion rapide des espèces à l'intérieur des pores. La dimension relativement importante de leurs pores les rendent spécialement adaptés à la catalyse mettant en jeu des composés de grande taille.

La demande EP-1 044 935 A1 décrit la création de pores directement sur des fibres de verre par un procédé soustractif tel qu'une attaque acide ; le document WO-99/37705 A1 mentionne la filabilité de compositions en vue d'obtenir des fibres poreuses dans leur masse. Ces deux types de fibres relativement cassantes et friables, d'une cohésion perfectible, présentent des propriétés mécaniques limitées.

Le brevet US-5,834,114 décrit l'enduction de fibres de verre par une résine phénolique, le durcissement de celle-ci puis la création de pores dans le revêtement constitué par la résine, par carbonisation de celui-ci. Ce document ne précise pas de quelle manière le contrôle des paramètres de la carbonisation permet de régler plus ou moins la dimension des pores obtenus. De plus, étant donné la nature du revêtement poreux et son procédé d'obtention, on peut s'attendre à une tenue mécanique, notamment une résistance à l'abrasion insuffisantes pour les applications dans lesquelles les fibres ont le plus à subir un frottement, par exemple.

En conséquence, l'invention concerne des fibres à surface microporeuse ou mésoporeuse pouvant être mises sous une forme à haute résistance mécanique, telle qu'un mat, un voile, un tissu, un feutre ou autre, dans lesquels les fibres sont associées le cas échéant à un liant. Elle a plus précisément pour but de mettre à disposition de tels produits de transformation de fibres dont la surface spécifique soit augmentée comme requis par les applications envisagées mentionnées précédemment, dont la haute résistance mécanique ainsi que la microporosité ou la mésoporosité persistent sur de longues durées, même dans des conditions

d'utilisation exigeantes de contraintes mécaniques, d'abrasion, de hautes températures, de corrosion, d'attaques chimiques diverses, et qui soient inertes vis-à-vis d'agents actifs, catalyseurs ou autres, susceptibles d'être insérés, voire greffés dans les pores.

5 A cette fin, l'invention a pour objet une fibre minérale munie d'un revêtement microporeux ou mésoporeux essentiellement minéral. Ainsi combine-t-on les excellentes propriétés mécaniques inhérentes aux fibres minérales et la résistance mécanique et chimique procurée par le caractère essentiellement minéral du revêtement poreux, le fait que la fibre et son revêtement soient tous
10 deux minéraux étant de plus de nature à favoriser l'adhésion du second sur la première. Il est aisément compréhensible que ces qualités seront idéalement mises à profit dans les applications dans lesquelles un flux gazeux ou liquide éventuellement chargé de particules solides de masses diverses entre en contact avec le matériau fibreux à une pression relativement importante.

15 Selon des modes de réalisation préférés, la fibre de l'invention est constituée d'un verre ou de silice.

Le revêtement microporeux ou mésoporeux est avantageusement à base d'au moins un composé de l'un au moins des éléments : Si, W, Sb, Ti, Zr, Ta, V, B, Pb, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, In, Fe et Mo, le cas échéant en liaison covalente
20 avec des éléments tels que O, S, N, C ou similaire.

L'invention a d'autre part pour objet un produit comprenant des fibres telles que décrites précédemment et éventuellement un constituant organique du type d'un liant, de surface spécifique au moins égale à $10 \text{ m}^2/\text{g}$, notamment au moins égale à $30 \text{ m}^2/\text{g}$. Les surfaces spécifiques sont extraites de mesures d'isothermes
25 d'adsorption de N_2 à la température de l'azote liquide et calculées selon le modèle BET. De manière la plus adéquate, ce produit se trouve sous la forme d'un mat, d'un voile, d'un feutre, d'une laine, de fibres coupées, d'un fil continu notamment enroulé, ou d'un tissu.

Un autre objet de l'invention réside dans un procédé de création d'un
30 revêtement microporeux ou mésoporeux sur des fibres en vue d'obtenir un produit comme décrit ci-dessus. Ce procédé comprend :

- la mise en contact des fibres avec une composition de groupes assembleurs organiques et d'au moins un précurseur du matériau constituant le revêtement microporeux ou mésoporeux,

- la polymérisation ou la précipitation et la croissance des molécules du précurseur autour des groupes assembleurs organiques, puis
- l'élimination des groupes assembleurs organiques.

Selon un mode de réalisation intéressant et représenté par l'exemple 4 ci-dessous, on met en œuvre successivement une température de nucléation (naissance des cristaux) de 90 à 150°C, puis une température de croissance cristalline de 150 à 190°C.

D'autres objets de l'invention sont les applications de la fibre revêtue en catalyse, photocatalyse, dans la filtration et le traitement de gaz ou de liquides, ainsi que son utilisation à haute température, c'est-à-dire jusqu'à 900°C au moins, applications et utilisation mentionnées en détails dans la partie introductive de cette demande. En particulier, la résistance remarquable de la fibre de l'invention à température élevée doit être soulignée.

L'invention est illustrée par la description suivante d'exemples de réalisation.

EXEMPLE 1

On soumet un voile de fibres de verre au traitement décrit ci-dessous. Ce voile peut être défini par une teneur pondérale de 3% d'amidon, un diamètre moyen des fibres de 12 μm , une surface spécifique inférieure à 0,2 m^2/g et la composition des fibres suivante, exprimée en pourcentages pondéraux :

	- SiO_2	: 66,02
	- Al_2O_3	: 3,4
	- CaO	: 7
	- MgO	: 2,95
25	- Na_2O	: 15,85
	- K_2O	: 0,7
	- B_2O_3	: 4,5
	- TiO_2	: 0,17
	- Fe_2O_3	: 0,17
30	- SO_3	: 0,25.

Une bande du voile, de 40 cm de largeur est revêtue d'une solution par pulvérisation ou immersion, en continu. La solution contient, pour 1 mole de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ -tétraéthoxysilane, TEOS en abrégé-, 10 moles d'eau à pH 2 (ajusté par HCl), 40 moles d'éthanol à 96% et x moles d'un copolymère blocs

polyoxyéthylène-polyoxypropylène, commercialisé par la société BASF sous la marque enregistrée Pluronic PE 6200.

Après cette pulvérisation ou immersion, le voile passe dans une étuve à 200°C sur ligne pendant 10 minutes.

5 Le voile est ensuite soumis à un traitement thermique comprenant :

- une montée en température de l'ambiante à 175°C à une vitesse de 350°C/h,
- un palier de 2 heures à 175°C,
- une montée de 175 à 400°C à raison de 50°C/h,
- et un maintien à 400°C pendant 12 heures.

10 Ce traitement thermique est destiné à éliminer les groupes assembleurs organiques constitués par le copolymère blocs et autour desquels s'est effectuée la polymérisation du TEOS précurseur de silice. Cette élimination laisse place à un réseau poreux.

15 Le traitement thermique a pour autre effet d'éliminer l'amidon présent initialement dans le voile.

On évalue le pourcentage pondéral de revêtement déposé par rapport au poids initial de voile diminué du poids initial d'amidon, la surface spécifique du voile (selon la méthode décrite précédemment) ainsi traité ainsi que le diamètre moyen des pores, selon la méthode des isothermes de désorption selon le modèle 20 BJH. Les résultats sont consignés dans les tableaux ci-dessous, dans lesquels x désigne le nombre de moles de copolymère blocs présentes dans la solution de traitement pour une mole de TEOS.

TABLEAU 1 (immersion)

x	0,123	0,171	0,245
% de revêtement	10,6	10,4	11,2
Surface spécifique (m ² /g)	38	45	37
Diamètre de pores (nm)	3,6	3,2	3,2

TABLEAU 2 (pulvérisation)

x	0,016	0,049
% de revêtement	4,9	11,7
Surface spécifique (m ² /g)	48	48
Diamètre de pores (nm)	2	3 à 4

25

EXEMPLE 2

On traite un échantillon de feutre de silice de 2 m x 0,4 m, de moins de

0,3 m²/g de surface spécifique, par la solution décrite dans l'exemple précédent dans laquelle x est égal à 0,082.

L'échantillon, entraîné par une bande de convoyage à une vitesse de 30 m/h, est soumis successivement à une immersion dans la solution, à une
 5 succion à travers la bande par dépression de 150 mm d'eau pour un premier échantillon, respectivement plus de 220 mm d'eau pour un deuxième échantillon puis à un passage en étuve à 230°C destiné à évaporer les solvants.

On calcine ensuite l'échantillon selon le même cycle thermique que décrit à l'exemple 1 afin d'éliminer les groupes assembleurs organiques pour former le
 10 réseau poreux comme expliqué ci-dessus.

On mesure la prise de masse des échantillons avant et après calcination ; les résultats sont consignés dans le Tableau 3 ci-dessous.

TABLEAU 3 (prise de masse en %)

	Premier échantillon	Deuxième échantillon
Avant calcination	13	16
Après calcination	7	14

On évalue la surface spécifique par la même méthode que précédemment :
 15 86 m²/g et 87 m²/g pour le premier, respectivement le deuxième échantillon. Dans le même ordre, les rayons de pores médians sont de 6,7 respectivement 6,8 nm. La répartition des surfaces spécifiques en fonction des rayons de pores est consignée dans le tableau ci-dessous. A% y désigne la proportion de surface spécifique associée au domaine de rayons de pores indiqué.

20 **TABLEAU 4** (répartition des surfaces spécifiques en fonction des rayons de pores)

De (nm)	A (nm)	Premier échantillon A%	Deuxième échantillon A%
0	1,5	5,7	3,6
1,5	3	54,0	41,7
3	5	29,4	36,4
5	10	8,4	14,3
10	50	1,6	2,0

EXEMPLE 3

On traite un voile de fibres textiles de 15 µm de diamètre, de verre de composition suivante, exprimée en pourcentages pondéraux :

- Si O₂ : 55,8

- 5
- Al_2O_3 : 13
 - CaO : 23
 - MgO : 0,3
 - Na_2O : 0,5
 - K_2O : 0,3
 - B_2O_3 : 6,2
 - TiO_2 : 0,11
 - Fe_2O_3 : 0,12
 - SO_3 : 0,57.

10 Ce voile est en outre caractérisé par une surface spécifique inférieure à $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

On prépare une composition, appelée gel E, et comprenant en moles :

- 5 TPAOH (hydroxyde de tétra-n-propylammonium) ;
- 25 SiO_2 ;
- 15 • 420 H_2O .

Pour ce faire, on mélange 10,015 g d'un mélange de 30% en masse de silice et 70% en masse d'eau commercialisé par la société Aldrich sous la marque enregistrée Ludox HS-30 et 10,169 g de TPAOH à 20% en masse dans l'eau.

20 Il est ensuite immergé dans une quantité de gel E défini ci-dessus telle que sa masse est 6 fois supérieure à celle des fibres et maintenu à 170°C pendant 6 heures 30 minutes.

L'élimination des groupes assembleurs organiques provenant de TPAOH est effectuée ici par calcination flash : introduction et maintien du voile pendant 2 heures dans un four préalablement chauffé à 480°C .

25 On mesure la surface spécifique de la manière précisée ci-dessus et l'on obtient une valeur de $140 \text{ m}^2/\text{g}$. La quasi-totalité des pores formés dans la silice est dans le domaine de tailles (diamètres) de pores de 3 à 8 Å, dimensions caractérisant une zéolithe.

30 On isole une fibre d'au moins 2 cm de longueur du voile avant et après formation de son revêtement poreux et l'on en évalue la Résistance à Traction Unitaire, c'est-à-dire qu'on colle une extrémité de chaque fibre et on mesure la force de traction nécessaire pour la rompre. Cela permet de déterminer sur deux ensembles de fibres, avant et après traitement, une rémanence mécanique moyenne de 25 %, définissant un pourcentage de maintien des propriétés

mécaniques.

EXEMPLE 4

On traite un voile de fibres de verre de même surface spécifique et de même composition qu'à l'exemple 3.

5 On prépare deux solutions de compositions molaires suivantes :

- gel H (4 TPAOH : 25 SiO₂ : 420 H₂O) ; et
- gel I (3 TPAOH : 25 SiO₂ : 420 H₂O)

comme indiqué à l'exemple 3 pour le gel E.

10 Les compositions et les fibres sont mises en contact dans un rapport massique composition/fibres égal à 6, dans un premier temps à une température relativement basse (130°C) de nucléation, c'est-à-dire naissance des cristaux, puis dans un deuxième temps à température plus élevée (170°C) à laquelle a lieu la cristallisation proprement dite, c'est-à-dire la croissance des cristaux.

15 Ces opérations sont suivies, comme dans les exemples précédents, d'une élimination des groupes assembleurs organiques provenant de TPAOH, par le traitement thermique suivant : passage de la température ambiante à 200°C en 30 min, palier à 200°C pendant 1 heure, montée à 500°C en 2 heures et maintien à cette température pendant 3 heures, puis refroidissement à la température ambiante par inertie.

20 On évalue la surface spécifique de la manière précisée ci-dessus, et le pourcentage en poids de revêtement formé par diffraction de rayons X par des étalons revêtement poreux/fibres d'une part, par les fibres traitées selon l'exemple d'autre part, calcul de l'aire des pics avec soustraction de la ligne de base. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

25 TABLEAU 5

Gel	H	I	I	I	I
Nucléation	4h-130°C	4h-130°C	3h-130°C	4h-130°C	3h-130°C
Cristallisation	3h-150°C	3h-150°C	1h-170°C	1h-170°C	2h-170°C
Epaisseur MEB	1,1 µm	3 µm	1 µm	2,7 µm	2,5 µm
Surface spécifique (m ² /g)	35	107	30	93	84
Etat des fibres	très bon	moyen	bon	moyen	moyen
% en poids de revêtement	8,8-10	26,8-30,6	7,5-8,6	23,3-26,6	21-24

Les diamètres de pores sont compris dans leur quasi-totalité entre 3 et 8 Å comme dans l'exemple 3. On constate que la mise en œuvre d'une température de nucléation et d'une température de cristallisation comme décrit précédemment permet de diminuer la durée de formation du revêtement et d'accroître l'adhésion
5 du revêtement poreux sur la fibre. Des surfaces spécifiques élevées sont atteintes.

Les rémanences mécaniques telles que définies dans l'exemple 3 sont d'au moins 25% ce qui permet d'envisager une application comme zéolithe dans les conditions de contraintes mécaniques les plus exigeantes.

REVENDICATIONS

1. Fibre minérale munie d'un revêtement microporeux ou mésoporeux essentiellement minéral.

2. Fibre selon la revendication 1, constituée d'un verre ou de silice.

5 3. Fibre selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle ledit revêtement microporeux ou mésoporeux est à base d'au moins un composé de l'un au moins des éléments : Si, W, Sb, Ti, Zr, Ta, V, B, Pb, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, In, Fe et Mo.

4. Produit comprenant des fibres selon l'une des revendications 1 à 3 et éventuellement un constituant organique tel qu'un liant, de surface spécifique au moins égale à 10 m²/g, notamment au moins égale à 30 m²/g.

5. Produit selon la revendication 4, sous forme d'un mat, d'un voile, d'un feutre, d'une laine, de fibres coupées, d'un fil continu notamment enroulé, ou d'un tissu.

15 6. Procédé de création d'un revêtement microporeux ou mésoporeux sur des fibres en vue d'obtenir un produit selon la revendication 4 ou 5, comprenant :

- la mise en contact des fibres avec une composition de groupes assembleurs organiques et d'au moins un précurseur du matériau constituant le revêtement microporeux ou mésoporeux,
- 20 • la polymérisation ou la précipitation et la croissance des molécules du précurseur autour des groupes assembleurs organiques, puis
- l'élimination des groupes assembleurs organiques.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel sont mises en œuvre successivement une température de nucléation de 90 à 150°C, puis une
25 température de croissance cristalline de 150 à 190°C.

8. Application d'une fibre selon la revendication 1, dans le réseau microporeux ou mésoporeux de laquelle sont insérés des éléments de transition, pour l'oxydation des oléfines.

9. Application d'une fibre selon la revendication 1, dans le réseau
30 microporeux ou mésoporeux de laquelle est inséré Al, en catalyse acide, notamment pour le cracking d'hydrocarbures.

10. Application d'une fibre selon la revendication 1, dans le réseau microporeux ou mésoporeux de laquelle sont inclus des clusters métalliques de Ni, Mo, Pd, Ag, Cu ou Fe, ou de leurs oxydes, de TiO₂, en catalyse ou

photocatalyse.

11. Application d'une fibre selon la revendication 1, dont les sites de surface sont fonctionnalisés par des groupements thiol, dans la filtration des métaux lourds ou la décontamination d'effluents d'arsenates ou similaires.

5 12. Application d'une fibre selon la revendication 1, dans des réactions de catalyse destinées à diminuer le taux d'imbrûlés CO et/ou le taux des NO_x et SO_x, notamment dans la combustion du propane.

13. Application d'une fibre selon la revendication 1, au piégeage de poussières dans un gaz.

10 14. Application d'une fibre selon la revendication 1, au traitement des gaz chauds industriels.

15 15. Application d'une fibre selon la revendication 1, à la désodorisation dans des dispositifs de ventilation, chauffage, des salles blanches, des habitacles de véhicules de transport ou autres enceintes.

16. Utilisation d'une fibre selon la revendication 1, à température élevée, notamment jusqu'à 900 °C.



2827856

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 606354
FR 0109902

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200112 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 2000-574086 XP002195252 & JP 2001 039740 A (TOKYO INST TECHNOLOGY) , 13 février 2001 (2001-02-13) * abrégé *</p>	1-3	C03C25/10 C03C25/42
Y	---	4,5,8-16	
D,Y	<p>EP 1 044 935 A (ECOLE POLYTECH) 18 octobre 2000 (2000-10-18) * alinéa '0001! - alinéa '0046! *</p>	4,5,8-16	
D,A	<p>US 5 834 114 A (DALEY MICHAEL ET AL) 10 novembre 1998 (1998-11-10) * revendications *</p>	1-16	
			<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</p> <p>C03C</p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 avril 2002		Van Bommel, L	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document Intercaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

2827856

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0109902 FA 606354**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier Informatique de l'Office européen des brevets à la date du 05-04-2002

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2001039740 A	13-02-2001	JP 3072375 B2	31-07-2000
EP 1044935 A	18-10-2000	EP 1044935 A1	18-10-2000
		AU 3450800 A	14-11-2000
		WO 0061514 A1	19-10-2000
US 5834114 A	10-11-1998	AU 715564 B2	03-02-2000
		AU 5736596 A	18-12-1996
		EP 0831974 A1	01-04-1998
		JP 2002500549 T	08-01-2002
		WO 9638232 A1	05-12-1996

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82